

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-276992

(43)Date of publication of application : 12.10.1999

(51)Int.Cl.

B05D 7/24
B05D 3/06
B05D 3/06
// C08J 7/00

(21)Application number : 10-100432

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI NOBUKO

(54) SOLAR RADIATION SHIELDING FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of a solar radiation shielding film being transparent and also excellent, even though the film is formed at a relatively lower temperature, and to provide the solar radiation shielding film capable of forming a coating on a large area and being excellent in mass- productivity and the cost, and its production method.

SOLUTION: The solar radiation shielding film is produced by applying a solution incorporating inorganic fine particles on a base and irradiating the coating film with active energy rays. The inorganic fine particles are fine oxide particles having 1 nm-500 nm particle sizes, for example, one or more kinds of fine particles selected from indium tin oxide, aluminum zinc oxide, zinc oxide, titanium oxide fine particles and cerium oxide. Electromagnetic wave rays such as infra-red rays, visible rays, ultraviolet rays, X rays, and particle beams such as electron beams, ion beams, neutron beams, and α -rays, are used as the active energy rays.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the solar radiation shielding film which applies the solution containing a non-subtlety particle on a base, and is characterized by irradiating an activity energy line at this spreading film.

[Claim 2] The manufacture approach of solar radiation shielding film according to claim 1 that said non-subtlety particle is an oxide particle with a particle diameter of 1nm - 500nm.

[Claim 3] The manufacture approach of solar radiation shielding film according to claim 2 that said oxide particle is one or more kinds chosen from an indium stannic acid ghost, an aluminum zincic acid ghost, a zinc oxide, a titanium oxide particle, and cerium oxide.

[Claim 4] The manufacture approach of solar radiation shielding film according to claim 1, 2, or 3 that said activity energy line is an electromagnetic wave with a wavelength of 1nm - 400nm.

[Claim 5] Said activity energy line is the exposure energy density 1 - 1000 mJ/cm². Ultraviolet laser, the exposure energy density 1 - 1000 mJ/cm² Excimer laser, the exposure energy density 1 - 1000 mJ/cm² A harmonic generation YAG laser and the manufacture approach of the solar radiation shielding film according to claim 1, 2, 3, or 4 chosen from the electron ray of dosage 10 - 1000Mrad.

[Claim 6] Solar radiation shielding film obtained by the manufacture approach of solar radiation shielding film according to claim 1, 2, 3, 4, or 5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to solar radiation shielding film applicable to glass and the base material which needs the various solar-radiation-shielding functions of plastics and others, and its formation approach. The solution containing a non-subtlety particle is applied on a base in more detail, and it is related with the solar radiation shielding film manufactured by this spreading film by irradiating an activity energy line, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] A near infrared, the light, and ultraviolet radiation are large to three sorts, and sunlight can be divided. A near infrared (heat ray) is a wavelength field sensed for the body as heat energy, and is a beam of light which causes lifting whenever [room air temperature / of a summer]. The light is the beam of light of the field recognized by human being's naked eye. That ultraviolet radiation does an adverse effect to the bodies, such as generating of skin carcinoma, is the beam of light pointed out.

[0003] The solar radiation shielding film for covering either of these fields of sunlight or the beam of light of all fields conventionally is known. The ingredient which has conduction electron, such as noble metals (Au, Ag, Cu), and titanium nitride, aluminum, in the ingredient currently used for solar radiation shielding film so much is known. The solar-radiation-shielding function mainly uses the echo by the plasmon of these conduction electron. With these ingredients, since there is a property which also reflects or absorbs the light of a light field simultaneously in addition to the light of a near infrared field, in applying to the transparence base material used for building materials, a vehicle, a telephone booth, etc., the permeability of a light field falls.

[0004] In recent years, various oxide ingredients are examined as an ingredient which there is light transparency and has a solar-radiation-shielding function. For example, an indium stannic acid ghost (ITO), an aluminum addition zinc oxide (AZO), titanium oxide, a zinc oxide, cerium oxide, and ruthenium oxide are known.

[0005] Moreover, the example of an activity which gives a privacy protection feature to transparence base materials, such as a windowpane, by controlling the transmission in a light field as solar radiation shielding film is also known.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is mainly divided roughly into the formation approach of the film using an ingredient with said various conventional solar-radiation-shielding functions by two approaches, vacuum deposition and the applying method. The vacuum deposition method of a metal or a metallic-oxide ingredient or the sputtering method is learned for vacuum deposition. The approach of applying the particle solution which distributed the approach of forming a metallic-oxide thin film on a base with the sol-gel method which carries out polycondensation reaction utilization with hydrolysis of a metal alkoxide, the metal, or the metallic-oxide particle in the organic binder is learned for the applying method.

[0007] However, in order that said vacuum deposition might take a comparatively advanced vacuum to these conventional techniques, its manufacturing cost was high, and the difficulty was in mass production nature. By said applying method, in the case of a sol-gel method, the

reactivity of the sol liquid which generally turns into coating liquid was high, since it was unstable, the development of a product in which the advantage of the applying method was employed efficiently, for example, spreading of a large area etc., cannot be performed, and there was a difficulty that the cost of a raw material is high.

[0008] On the other hand, since the organic substance, such as a binder component and a dispersant, remained in the film although it is comparatively cheap and coating liquid is stability and the approach excellent in mass production nature when using a particle solution, there were problems, like engine performance, such as transparency and solar-radiation-shielding nature, is inferior to vacuum deposition.

[0009] This invention was made in order to solve these troubles, and it aims at offering the manufacture approach of solar radiation shielding film with the solar-radiation-shielding nature which was comparatively excellent also in film formation of low temperature. Especially, spreading formation of a large area is possible and it aims at offering solar radiation shielding film excellent in mass production nature and a cost side, and its manufacture approach.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, as a result of this invention person's etc. inquiring wholeheartedly, by performing an activity energy-line exposure to the spreading film which uses a non-subtlety particle as a principal component, the knowledge of the ability to obtain solar radiation shielding film excellent also in the particle spreading film is carried out, and it results in this invention.

[0011] That is, the manufacture approach of the solar radiation shielding film of this invention and its solar radiation shielding film apply the solution containing a non-subtlety particle on a base, and are characterized by to irradiate an activity energy line at this spreading film, and being the solar radiation shielding film obtained by doing in this way.

[0012] The important description of this invention is by irradiating an activity energy line at the above-mentioned spreading film to reduce the factor which has checked the solar-radiation-shielding nature manifestation. When it explains in full detail, and the residual organic substance in the spreading film decreases in number with an activity energy line, it is approaching by the solar-radiation-shielding nature which the purity of a membranous non-subtlety particle goes up, and the non-subtlety particle's originally has.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Here, it is not necessary to limit and tabular things, such as glass, a metal, plastics, paper, and timber, a film-like thing, or a Plastic solid can be used especially as a base with which solar radiation shielding film is formed.

[0014] In this invention, a non-subtlety particle solution is first applied to the above-mentioned base. In this case, although metallic oxides, such as an indium stannic acid ghost, an aluminum zincic acid ghost, a zinc oxide, a titanium oxide particle, and cerium oxide, etc. are mentioned, for example, it is more desirable to be the range the point of the transparency of the spreading film to that particle diameter of whose is 1nm - 500nm, although especially a non-subtlety particle is not limited. Although an volatile solvent is desirable as a solvent of a non-subtlety particle solution in order to make it remove after applying on a base, it is not limited especially. For example, ethyl alcohol, methyl alcohol, iso-propyl alcohol, N-propyl alcohol, n-butoxy alcohol, sec-butoxy alcohol, alcohols [, such as tert-butoxy alcohol,]; — water; — ethyl acetate — Acetic-ester [, such as methyl acetate and 2-methoxy ethyl acetate,], an acetone, Ketones, such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; Ethylene glycol, Ethylene glycol, such as a diethylene glycol and a polyethylene glycol; Ethylene glycol alkyl ether, such as ethylene glycol monoethyl ether Ether, such as a tetrahydrofuran, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, a xylene, a chlorobenzene, dioxane, isoamyl acetate, etc. are mentioned.

[0015] Moreover, into a non-subtlety particle solution, additives, such as a dispersant and a binder component, enter if needed. For example, beta diketones, such as a silane coupling agent, a titanate system coupling agent, various coupling agents of an aluminate coupling agent, an acetylacetone, and an ethyl acetylacetone, various kinds of other surfactants, polymers, etc. are used suitably.

[0016] As the method of application to the base top of the above-mentioned inorganic particle

solution, various approaches, such as a spray, a DIP, bar coating, a roll coat, a spin coat, a blade coat, and flexographic printing, are possible. Moreover, offset or the pattern print processes in screen printing is also employable.

[0017] In this case, if it dries after spreading, since it will be urged to contact of particles in advance with evaporation of a solvent and a subsequent activity energy-line exposure will become effective, it is desirable. When performing desiccation by heating, as long as a base is the range which has thermal resistance, what times are sufficient as whenever [stoving temperature]. For example, when using a plastic plate, if the construction material of a base material is chosen, room temperature -250 degree C is possible.

[0018] In this invention, after applying a non-subtlety particle solution on a base in this way, an activity energy-line exposure is performed to the paint film.

[0019] As the above-mentioned activity energy line, corpuscular rays, such as electromagnetic wave beams of light and electron rays, such as infrared radiation, a visible ray, ultraviolet rays, and an X-ray, an ion beam, a neutron beam, and alpha rays, etc. are used. Ultraviolet rays with a wavelength of 1nm - 400nm which makes a line source especially a low-pressure mercury lamp, a high-pressure mercury lamp, an extra-high pressure mercury lamp, a xenon mercury lamp, an excimer lamp, excimer laser, a harmonic generation YAG laser, and other various laser in the case of an electromagnetic wave are effective for clearance of the residual organic substance, and desirable. Moreover, the high laser of the maximum flash energy, for example, excimer laser, and a harmonic generation YAG laser are effective also in it. The exposure energy density in the case of using such laser is 1 - 1000 mJ/cm². It is desirable that it is the range, and since the residual organic substance is unremovable, and the film itself is destroyed when larger than it when lower than it, a property does not come out. An activity energy line demonstrates the effectiveness also with an electron ray. In this case, as for dosage, it is desirable that it is the range of 10 - 1000Mrad.

[0020]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail. In addition, the case shown by the following explanation is only a suitable example of this invention within the limits. Therefore, this invention is not limited only to the example shown below.

[0021] 1. Preparation volume-resistivity value (at time of 100 kg/cm application of pressure measured value) 10-2ohmcm of an ITO particle solution and the first [an average of] particle diameter distributed to homogeneity at the solvent which added acetylacetone 1g to isopropyl alcohol 94g, and used as the ITO particle solution 5g (In₂O₃/SnO₂ ratio 95/5-fold quantitative ratio) of ITO particles which are 20nm.

[0022] 2. the film formation approach — the ITO particle solution prepared as mentioned above was applied the condition for 15 seconds after that for 5 seconds by 500rpm with the spin coating method on the quartz wafer (Product made from the Shin-etsu Chemistry) at 1500rpm. Predrying of this was carried out on 120 degrees C and the conditions for 30 minutes in circuit system clean oven.

[0023] [Example 1] They are the wavelength of 308nm, and exposure energy-density 200 mJ/cm² at excimer laser (lambda physics company make) after predrying. Ultraviolet rays were irradiated at the film. An exposure pulse number is one pulse. The transparent membrane of about 1500A of thickness was obtained as mentioned above.

[0024] [Example 2] They are the wavelength of 266nm, and exposure energy-density 20 mJ/cm² after predrying at a 4 time higher-harmonic YAG laser (product made from Photonics Industries International). Ultraviolet rays were irradiated at the film. Exposure pulse numbers are 100 pulses. The transparent membrane of about 1500A of thickness was obtained as mentioned above.

[0025] [Example 3] The electron ray of dosage 100Mrad was irradiated on the film after predrying with electron-beam-irradiation equipment Curetron (the Nissin high voltage company make). The transparent membrane of about 1500A of thickness was obtained as mentioned above.

[0026] [Example of a comparison] In said example, except the point except the exposure process by each activity energy line, it was made the same as that of preparation of the 1.ITO particle

solution of said example, and the 2. film formation approach, and the film was formed.

[0027] 3. It evaluated about the solar radiation shielding film of said each example which is the assessment **** of solar radiation shielding film, and was made and acquired, and the example of a comparison. On that occasion, the spectral transmittance of 340-1800nm of the formed film was measured, and solar radiation permeability was computed according to JISR3106. The result is shown in the following table 1. Each specific resistance of the transparent membrane obtained according to each example showed the value of 10-2ohmcm.

[0028]

[A table 1]

	日射透過率 (%)
実施例 1	30.5
実施例 2	29.7
実施例 3	30.4
比較例	36.8

[0029]

[Effect of the Invention] The solar radiation shielding film by the manufacture approach of this invention can have practically sufficient solar-radiation-shielding nature by irradiating an activity energy line, though it is the approach of applying a non-subtlety particle distribution solution. That is, clearance of the residual organic substance to which conductivity is reduced, and relation of particles can be performed by activity energy-line exposure, and the property which the non-subtlety particle originally has [membranous solar-radiation-shielding nature] is approached. Therefore, according to this invention, the solar-radiation-shielding nature which was comparatively excellent also in film formation of low temperature is shown, spreading formation of a large area is possible and solar radiation shielding film excellent in mass production nature and a cost side can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-276992

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号		F I	
B 0 5 D	7/24	3 0 3		B 0 5 D	7/24
	3/06	1 0 1			3/06
		1 0 2			
// C 0 8 J	7/00	3 0 4		C 0 8 J	7/00
					3 0 3 B
					1 0 1 Z
					1 0 2 Z
					3 0 4

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-100432

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月27日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 伸子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 光来出 良彦

(54) 【発明の名称】 日射遮蔽膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的低温度の膜形成でも透明で、且つ優れた日射遮蔽膜の製造方法を提供する。特に、大面積の塗布形成が可能であり、量産性・コスト面で優れた日射遮蔽膜とその製造方法を提供する。

【解決手段】 無機微粒子を含有する溶液を基体上に塗布し、この塗布膜に活性エネルギー線を照射して日射遮蔽膜を製造する。前記無機微粒子は、粒子径1 nm～5 0 0 nmの酸化物微粒子、例えば、インジウム錫酸化物、アルミニウム亜鉛酸化物、酸化亜鉛、酸化チタン微粒子および酸化セリウムから選ばれた1種類以上である。活性エネルギー線には、赤外線、可視光線、紫外線、X線等の電磁波光線や電子線、イオンビーム、中性子線、α線等の粒子線等が用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機微粒子を含有する溶液を基体上に塗布し、この塗布膜に活性エネルギー線を照射することを特徴とする日射遮蔽膜の製造方法。

【請求項 2】 前記無機微粒子が、粒子径 $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の酸化物微粒子である請求項 1 記載の日射遮蔽膜の製造方法。

【請求項 3】 前記酸化物微粒子が、インジウム錫酸化物、アルミニウム亜鉛酸化物、酸化亜鉛、酸化チタン微粒子および酸化セリウムから選ばれた 1 種類以上である請求項 2 記載の日射遮蔽膜の製造方法。

【請求項 4】 前記活性エネルギー線が、波長 $1\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の電磁波である請求項 1、2 または 3 記載の日射遮蔽膜の製造方法。

【請求項 5】 前記活性エネルギー線が、照射エネルギー密度 $1 \sim 1000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線レーザ、照射エネルギー密度 $1 \sim 1000\text{ mJ/cm}^2$ のエキシマレーザ、照射エネルギー密度 $1 \sim 1000\text{ mJ/cm}^2$ の高調波発生 YAG レーザ、および線量 $10 \sim 1000\text{ Mrad}$ の電子線から選ばれたものである請求項 1、2、3 または 4 記載の日射遮蔽膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 または 5 記載の日射遮蔽膜の製造方法により得られた日射遮蔽膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガラス、プラスチックその他の各種日射遮蔽機能が必要とする基材に適用可能な日射遮蔽膜及びその形成方法に関する。より詳しくは、無機微粒子を含有する溶液を基体上に塗布し、この塗布膜に活性エネルギー線を照射して製造される日射遮蔽膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽光は、近赤外光、可視光、紫外光の 3 種に大きく分けることができる。近赤外光（熱線）は熱エネルギーとして人体に感じる波長領域であり、夏季の室内温度上昇の原因となる光線である。可視光は、人間の肉眼に認識される領域の光線である。紫外光は、皮膚癌の発生等人体へ悪影響を及ぼすことが指摘されている光線である。

【0003】 従来、太陽光のこれらの領域のいずれか或いは全部の領域の光線を遮蔽するための日射遮蔽膜が知られている。日射遮蔽膜に使用されている材料には、貴金属（Au、Ag、Cu）や、窒化チタン、アルミニウムなどのような伝導電子を多量にもつ材料が知られている。日射遮蔽機能はこれら伝導電子のプラズモンによる反射を主として利用している。これらの材料では、近赤外光領域の光以外に可視光領域の光も同時に反射もしくは吸収する性質があるので、建材、乗り物、電話ボックス等に使用する透明基材に適用する場合には可視光領域の透過率が低下する。

【0004】 近年、可視光透明性があり、かつ日射遮蔽機能をもつ材料として各種酸化物材料が検討されている。例えばインジウム錫酸化物（ITO）、アルミニウム添加酸化亜鉛（AZO）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ルテニウムが知られている。

【0005】 また、日射遮蔽膜として可視光領域において、その透過率を制御することで窓ガラス等の透明基材にプライバシー保護機能を持たせる使用例も知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の各種日射遮蔽機能をもつ材料を用いた膜の形成方法には、主に、蒸着法、塗布法の 2 つの方法に大別される。蒸着法では、金属あるいは金属酸化物材料の真空蒸着法、或いはスパッタリング法などが知られている。塗布法では、金属アルコキシドの加水分解と重縮合反応利用するゾルゲル法により基体上に金属酸化物薄膜を形成する方法、又は金属或いは金属酸化物微粒子を有機バインダー中に分散させた微粒子溶液を塗布する方法が知られている。

【0007】 しかし、これらの従来技術は、前記蒸着法では比較的高度な真空を要するため製造コストが高く、また、量産性に難点があった。前記塗布法では、ゾルゲル法の場合、一般にコーティング液となるゾル液の反応性が高く、不安定なため、塗布法の利点を生かした製品の開発、例えば大面積の塗布などが行えない、また原材料のコストが高いという難点があった。

【0008】 一方、微粒子溶液を用いる場合、コーティング液が安定かつ比較的安価で、量産性に優れた方法であるが、バインダー成分や分散剤等の有機物が膜中に残存するため、透明性・日射遮蔽性などの性能が蒸着法より劣っていることなどの問題があった。

【0009】 本発明は、これらの問題点を解決するためになされたもので、比較的低温度の膜形成でも優れた日射遮蔽性を持つ日射遮蔽膜の製造方法を提供することを目的とする。特に、大面積の塗布形成が可能であり、量産性・コスト面で優れた日射遮蔽膜とその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために本発明者等が鋭意検討を行った結果、無機微粒子を主成分とする塗布膜に対して活性エネルギー線照射を行うことにより、微粒子塗布膜でも優れた日射遮蔽膜を得られることを知見し、本発明に至ったものである。

【0011】 即ち、本発明の日射遮蔽膜の製造方法およびその日射遮蔽膜は、無機微粒子を含有する溶液を基体上に塗布し、この塗布膜に活性エネルギー線を照射すること、およびこのようにして得られた日射遮蔽膜であることを特徴とする。

【0012】 本発明の重要な特徴は、上記塗布膜に活性エネルギー線を照射することにより、日射遮蔽性発現を

障害している因子を減らすことにある。詳述すると、活性エネルギー線により塗布膜中の残留有機物が減少することにより、膜の無機微粒子の純度が上がり、無機微粒子が本来持ち合わせている日射遮蔽性により近づくことである。

【0013】

【発明の実施の形態】ここで、日射遮蔽膜が形成される基体としては、特に限定する必要はなく、ガラス、金属、プラスチック、紙、木材等の板状のもの、フィルム状のもの、或いは成形体などを用いることができる。

【0014】本発明においては、まず上記基体に無機微粒子溶液が塗布される。この場合、無機微粒子は特に限定されないが、例えばインジウム錫酸化物、アルミニウム亜鉛酸化物、酸化亜鉛、酸化チタン微粒子、酸化セリウム、等の金属酸化物などが挙げられるが、塗布膜の透明性の点から、その粒子径が1nm～500nmの範囲である方が好ましい。無機微粒子溶液の溶媒としては、基体上に塗布したのち、除去させる必要があるために、揮発性の溶媒が好ましいが、特に限定されない。例えば、エチルアルコール、メチルアルコール、i s o -プロピルアルコール、n -プロピルアルコール、n -ブトキシアルコール、s e c -ブトキシアルコール、t e r -ブトキシアルコール等のアルコール類；水；酢酸エチル、酢酸メチル、2-メトキシ酢酸エチルなどの酢酸エステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のエチレングリコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールアルキルエーテル類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、キシレン、クロロベンゼン、ジオキサン、酢酸イソアミルなどが挙げられる。

【0015】また、無機微粒子溶液中には、必要に応じて分散剤やバインダー成分等の添加剤が入る。例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤の各種カップリング剤、アセチルアセトン、エチルアセチルアセトン等のベータジケトン、その他、各種の界面活性剤やポリマー等が適宜用いられる。

【0016】上記無機微粒子溶液の基体上への塗布方法としては、スプレー、ディップ、バーコーティング、ロールコート、スピンコート、ブレードコート、フレキソ印刷等の各種方法が可能である。また、オフセット、あるいはスクリーン印刷法でのパターン印刷法も採用可能である。

【0017】この場合、塗布後に乾燥を行うと、溶剤の蒸発とともに微粒子同士の接触が事前に促され、その後の活性エネルギー線照射が効果的になるので好ましい。加熱による乾燥を行う場合には、基体が耐熱性を有する

範囲であれば加熱温度は何度でもよい。例えば、プラスチック基板を用いる場合などは、基材の材質を選択すれば室温～250℃が可能である。

【0018】本発明において、このように基体上に無機微粒子溶液を塗布した後、その塗膜に活性エネルギー線照射を行う。

【0019】上記活性エネルギー線としては、赤外線、可視光線、紫外線、X線等の電磁波光線や電子線、イオンビーム、中性子線、 α 線等の粒子線等が用いられる。

特に、電磁波の場合、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノン水銀ランプ、エキシマランプ、エキシマレーザ、高調波発生YAGレーザ、他各種レーザを線源とする波長1nm～400nmの紫外線が残留有機物の除去には効果的であり、好ましい。また、その中でも最大瞬間エネルギーの高いレーザ、例えばエキシマレーザ、高調波発生YAGレーザが効果的である。これらのレーザを用いる場合の照射エネルギー密度は、1～1000mJ/cm²の範囲であることが望ましく、それより低い場合は残留有機物を除去することができず、またそれより大きい場合は膜自身が破壊されるために特性がでない。活性エネルギー線は、電子線でもその効果を発揮する。この場合、線量は10～1000Mradの範囲であることが望ましい。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、以下の説明で示される事例は、本発明の範囲内の好適例に過ぎない。従って、本発明が以下に示す実施例にのみ限定されるものではない。

【0021】1. ITO微粒子溶液の調製

30 体積抵抗値(100kg/cm加圧時測定値)10⁻²Ωcm、平均一次粒子径が20nmのITO微粒子(In₂O₃/SnO₂比は95/5重量比)5gを、イソプロピルアルコール94gにアセチルアセトン1gを添加した溶媒に均一に分散し、ITO微粒子溶液とした。

【0022】2. 膜形成方法

40 上述のように調製したITO微粒子溶液を、石英ウエハ(株)信越化学製)上に、スピンコーティング法により500rpmで5秒間、その後1500rpmで15秒間の条件で、塗布した。これを循環式クリーンオーブンにて120℃、30分の条件で予備乾燥した。

【0023】〔実施例1〕予備乾燥後に、エキシマレーザ(ラムダフィジックス社製)にて、波長308nm、照射エネルギー密度200mJ/cm²の紫外線を膜に照射した。照射パルス数は1パルスである。以上のようにして、膜厚約1500Åの透明膜を得た。

50 【0024】〔実施例2〕予備乾燥後に、4倍高調波YAGレーザ(Photonics Industries International社製)にて、波長266nm、照射エネルギー密度20mJ/cm²の紫外線を膜に照射した。照射パルス数は100パルスである。

以上のようにして、膜厚約1500Åの透明膜を得た。

【0025】〔実施例3〕予備乾燥後に、電子線照射装置Curetron（日新ハイボルテージ社製）にて、線量100Mradの電子線を膜に照射した。以上のようにして、膜厚約1500Åの透明膜を得た。

【0026】〔比較例〕前記実施例において、各活性エネルギー線による照射工程を除いた点以外は、前記実施例の1. ITO微粒子溶液の調製および2. 膜形成方法と同一にして膜を形成した。

【0027】3. 日射遮蔽膜の評価

上述のようにして得られた前記各実施例及び比較例の日射遮蔽膜について評価を行った。その際に、形成された膜の340～1800nmの分光透過率を測定し、JISR3106に従って日射透過率を算出した。その結果を、下記の表1に示す。各実施例により得られた透明膜の比抵抗はいずれも、 $10^{-2}\Omega\text{cm}$ の値を示した。

【0028】

【表1】

	日射透過率（％）
実施例1	30.5
実施例2	29.7
実施例3	30.4
比較例	36.8

【0029】

【発明の効果】本発明の製造方法による日射遮蔽膜は、無機微粒子分散溶液を塗布する方法でありながら、活性エネルギー線を照射することにより実用上十分な日射遮蔽性を有することができる。すなわち、活性エネルギー線照射により、導電性を低下させている残留有機物の除去や、微粒子同士のつながりができ、膜の日射遮蔽性が、無機微粒子が本来持ち合わせている特性に近づく。従って、本発明によれば比較的低温度の膜形成でも優れた日射遮蔽性を示し、大面積の塗布形成が可能であり、量産性・コスト面で優れた日射遮蔽膜を得ることができる。

10 日射遮蔽性を示し、大面積の塗布形成が可能であり、